

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-38202

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 2 B 1/11  
B 0 5 D 5/06  
B 3 2 B 9/00  
G 0 2 F 1/1335

G 0 2 B 1/10 A  
B 0 5 D 5/06 A  
B 3 2 B 9/00 Z  
G 0 2 F 1/1335

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平9-197616

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月23日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社  
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 中村 和浩

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 安田 知一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 反射防止膜及びそれを用いた画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 低い屈折率の層を容易に形成し、かつ耐傷性に優れ、液晶表示装置等において、外光による反射光を防止する優れた反射防止層を提供する。

【解決手段】 少なくとも平均粒径200nm以下である含フッ素ポリマーの微粒、バインダポリマーおよび微粒子間に形成されるマイクロボイドを有する低屈折率層を少なくとも一層含む反射防止膜において、該含フッ素ポリマーが親水性基を有することを特徴とする反射防止膜。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも平均粒径が5～200nmの含フッ素ポリマーの微粒子、バインダポリマーおよび微粒子間に形成されるマイクロボイドを有する層を少なくとも一層含む反射防止膜において、該含フッ素ポリマーが親水性基を有することを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】 フッ素ポリマー微粒子の有する親水性基が水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、エーテル基から選ばれる官能基であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】 バインダポリマーが、少なくとも重合性基を一分子中に2個以上有するモノマーから得られた架橋ポリマーまたは少なくともエポキシ基、またはイソシアナート基等の反応性化合物から得られた架橋ポリマーであり、層を形成した後架橋されたものであることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項4】 少なくとも平均粒径が5～200nmの含フッ素ポリマーの微粒子、バインダポリマーおよび微粒子間に形成されるマイクロボイドを有する低屈折率層を少なくとも一層含む反射防止膜であり、該含フッ素ポリマーが親水性基を有するものである反射防止膜を用いた画像表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、陰極管表示装置（CRT）等の画像表示装置の画像表示表面の反射率の低下に有効な反射防止膜及び反射防止膜を有する画像表示装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、可視光のような広い波長領域を有する光に対する反射防止膜としては、金属酸化物等の金属化合物の透明薄膜を積層させた多層膜が用いられてきた。反射防止膜として、多層膜の代わりに低屈折率の単層膜を用いた場合、単色光に対しては有効であるものの、ある程度広い波長領域を有する光に対して単層膜は有効な反射防止効果を示さない。前記の多層膜では、積層数が多いほど波長領域の広い光に対しても有効な反射防止膜となる。そのため、従来の反射防止膜には、物理又は化学蒸着法等の手段によって金属酸化物等を3層以上積層したものが用いられてきた。しかしながら、多層構造の反射防止膜を形成するためには、予め最適に設計された各層の屈折率と膜厚との関係に従い、その膜厚を高精度に制御した物理蒸着をその層の数だけ行う必要がある、煩雑で非常に高コストなものである。また、表面の耐傷性あるいは指紋付着性等の対汚染性の改善のためには例えば新たに含フッ素樹脂からなる層を設ける必要がある。

【0003】上述のような多層膜による方法の他に、空

気との界面から膜厚方向に屈折率が徐々に変化するような膜によって反射防止効果を得る方法が、知られている。例えば、特開平2-245702号公報には、ガラス基板とMgF<sub>2</sub>の中間の屈折率を持つSiO<sub>2</sub>超微粒子と、MgF<sub>2</sub>超微粒子とを混合してガラス基板に塗布し、ガラス基板面から塗布膜面に向かって徐々にSiO<sub>2</sub>の混合比を減少させてMgF<sub>2</sub>の混合比を増加させることにより、塗布層内の屈折率の変化を大きくさせると共に、塗布層と空気、及び塗布層とガラス基板の界面における屈折率変化を緩やかにすることによって、反射防止効果が得られることが記載されている。このように形成された反射防止膜は、その底面とガラス表面との屈折率の変化が小さいので、高い反射防止効果を示す。

【0004】また、特開平5-13021号公報には、エチルシリケート中に分散したMgF<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>を有する超微粒子を用いた二層からなる反射防止膜が開示されている。例えば、第一層は、MgF<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>が7/3の層で、第二層は、MgF<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>が1/1の層で、第一層の屈折率が1.42そして第二層の屈折率が1.44である。従って、屈折率変化は大きいとは言えず、充分な反射防止効果は得られない。

【0005】また、特開平7-92305号公報には、コア部とその周囲のシェル部からなる屈折率1.428の超微粒子からなり、空気と微粒子とから形成された表面が凹凸の上層部（低屈折率）と、微粒子のみから形成された下層部とからなる反射防止膜が開示されている。そして、上記超微粒子のコア部が、メタクリル酸メチル、メタクリル酸、トリフルオロエチルアクリレート、N-イソブトキシメチルアクリルアミドから形成され、シェル部がスチレン、アクリル酸、アクリル酸ブチルから形成されている。

【0006】更に、特開平7-168006号公報には、空気と微粒子（例、MgF<sub>2</sub>）とから形成された表面が凹凸の上層部（低屈折率）、微粒子のみの中層部（中屈折率）、及び微粒子とバインダーから形成された下層部とからなる反射防止膜が開示されている。

【0007】しかしながら、前記の特開平2-245702号公報、特開平5-13021号公報、特開平7-92305号公報及び特開平7-168006号公報に記載の反射防止膜は、空気に対する屈折率が膜厚方向に徐々に変化する原理を利用したものである。これらの反射防止膜は、その作成に、煩雑な操作と、熟練した技術が必要であり、また得られる膜も満足な反射防止効果が得られていない。

【0008】そこで、本発明者らは特願平8-344688号明細書において、平均粒径が5～200nmの範囲の含フッ素ポリマーの微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成してなる低屈折率層を光干渉層に少なくとも一層含むことを特徴とする反射防止膜を各種ディスプレイの表面に形成

10

20

30

40

50

する事により、優れた反射防止性能を有する反射防止膜が得られることを開示したが、該反射防止膜の光干渉層は耐傷性に劣るという問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高い反射防止効果と優れた耐傷性を示す反射防止膜を提供することを目的とする。また本発明は、高い反射防止効果と優れた耐傷性を示す反射防止膜を備えた画像表示装置を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、平均粒径が5～200nmの範囲の含フッ素ポリマーの微粒子を少なくとも2個以上積み重ねることにより微粒子間にマイクロボイドを形成してなる低屈折率層を含むことを特徴とする反射防止膜において、該低屈折率層が親水基を有する含フッ素ポリマー粒子および架橋ポリマーバインダから成り、耐傷性等に優れた反射防止膜を提供する事にある。上記本発明の反射防止膜の好ましい態様は下記のとおりである。

1) 少なくとも平均粒径が5～200nmの含フッ素ポリマーの微粒子、バインダポリマーおよび微粒子間に形成されるマイクロボイドを有する層を少なくとも一層含む反射防止膜において、該含フッ素ポリマーが親水性基を有することを特徴とする反射防止膜。

2) フッ素ポリマー微粒子の有する親水性基が水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、エーテル基から選ばれる官能基であることを特徴とする前記

(1)に記載の反射防止膜。

3) バインダポリマーが、少なくとも重合性基を一分子中に2個以上有するモノマーから得られた架橋ポリマーであり、層を形成した後架橋されたものであることを特徴とする前記(1)に記載の反射防止膜。

4) バインダポリマーが、少なくともエポキシ基、またはイソシアナート基等の反応性化合物から得られた架橋ポリマーであり、層を形成した後架橋されたものであることを特徴とする前記(1)に記載の反射防止膜。

【0011】本発明の反射防止膜は、少なくとも上記含フッ素ポリマーの微粒子、バインダポリマーおよびマイクロボイドからなる低屈折率層と、それよりも高い屈折率を有する高屈折率層との2層よりなることが好ましい。またこれらの各層が支持体(好ましくは透明フィルム)上に設けられていることが好ましい。また、本発明の反射防止膜は、少なくとも上記含フッ素ポリマーの微粒子、バインダポリマーおよびマイクロボイドからなる低屈折率層とそれよりも高い屈折率を有する高屈折率層およびそれよりも低く且つ低屈折率層よりも高い屈折率を有\*

\*する中屈折率層との3層よりなることが好ましい。またこれらの層が支持体(好ましくは透明フィルム)上に設けられていることが好ましい。

【0012】本発明は上記いずれかの反射防止膜を有することを特徴とする画像表示装置にもある。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の反射防止膜の代表的な構成例を図1に示す。低屈折率層1、高屈折率層4、中屈折率層7の3層から成る光干渉層およびハードコート層10が順次、透明フィルム(支持体)11上に形成されている。低屈折率層は含フッ素ポリマー微粒子2と微粒子間に形成されたマイクロボイドから形成されている。低屈折率層では、少なくとも2個の含フッ素ポリマー微粒子が膜厚方向に重ねられることにより、微粒子間にマイクロボイドが形成される。従って、マイクロボイドは、一般に低屈折率層内で均一に配置している。含フッ素ポリマー微粒子は、一般に、疎水性であり、表面エネルギーが小さく、微粒子間あるいは微粒子-バインダポリマー間の相互作用が小さく、これが低屈折率層が耐傷性に劣る原因となっていた。しかし本発明のように微粒子に親水性基を導入する事で、微粒子-バインダ間の相互作用が大きくなり、耐傷性は大幅に改善されるようになった。

【0014】上記微粒子は、一般に1個の粒子の厚さで、平面方向に配置された粒子層を形成し、更に複数の粒子層を重ねて本発明の低屈折率層を形成した形態となる。このため、粒子間に形成されるマイクロボイドは、粒子の大きさがほぼ同じであるので、通常ボイドの大きさ、その間隔において均一に形成されている。本発明の低屈折率層はマイクロでは微粒子であるが、光の波長オーダーで見たときには光学的に均一な層とみなすことができる。

【0015】本発明の低屈折率層の表面の空気の屈折率は1であり、本発明の含フッ素ポリマー微粒子の屈折率は空気の屈折率1よりも高く、一般に1.25から1.45の間にある。そして本発明の低屈折率層は、空気層の屈折率と微粒子自体の屈折率の間に位置することになる。従って、本発明の低屈折率層の屈折率は、含フッ素ポリマー微粒子をより小さくすることによって、素材の屈折率よりもマイクロボイドの体積分率の分だけ低くすることができる。含フッ素ポリマー微粒子の平均粒径は、一般に5～200nmの範囲にあり、5～50nmが好ましい。また低屈折率層の層厚は、一般に5～400nmの範囲にあり、50～200nmが好ましい。

【0016】多層反射防止膜の一例として、二層を有する反射防止膜では、高屈折率層及び低屈折率層がそれぞれ下記の条件(1)及び(2)を一般に満足する。

$$m\lambda/4 \times 0.7 < n_1 d_1 < m\lambda/4 \times 1.3 \quad (1)$$

$$n\lambda/4 \times 0.7 < n_2 d_2 < n\lambda/4 \times 1.3 \quad (2)$$

上記式に於て、mは正の整数(一般に、1、2又は3) ※高屈折率層の層厚(nm)を表わし、nは正の奇数(一般に、1)を表わし、n2は低屈折率層の屈折率を表わし、n1は高屈折率層の屈折率を表わし、d1は※50

し、そしてd2は低屈折率層の層厚(nm)を表わす。高屈折率層の屈折率n1は、一般に透明フィルムより少なくとも0.05高く、そして、低屈折率層の屈折率n2は、一般に高屈折率層の屈折率より少なくとも0.1低くかつ透明フィルムより少なくとも0.05低い。更に、高屈折率層の屈折率n1は、一般に1.5~1.7の範囲にある。

\*

$$h\lambda/4 \times 0.7 < n_3 d_3 < h\lambda/4 \times 1.3 \quad (3)$$

$$k\lambda/4 \times 0.7 < n_4 d_4 < k\lambda/4 \times 1.3 \quad (4)$$

$$j\lambda/4 \times 0.7 < n_5 d_5 < j\lambda/4 \times 1.3 \quad (5)$$

上記式に於て、hは正の整数(一般に、1、2又は3)を表わし、n3は中屈折率層の屈折率を表わし、d3は中屈折率層の層厚(nm)を表わし、kは正の整数(一般に、1、2又は3)を表わし、n4は高屈折率層の屈折率を表わし、d4は高屈折率層の層厚(nm)を表わし、jは正の奇数(一般に、1)を表わし、n5は低屈折率層の屈折率を表わし、そしてd5は低屈折率層の層厚(nm)を表わす。中屈折率層の屈折率n3は、一般に1.5~1.7の範囲にあり、高屈折率層の屈折率n4は、一般に1.7~2.2の範囲にある。

20

【0019】本発明において用いられる含フッ素ポリマー微粒子の平均粒径は、5~200nmの範囲が一般的で、5~50nmである。このような微粒子は、例えば、ポリマーラテックスから得られる。微粒子の粒径が増大すると膜表面での散乱が増加し、200nmを超えると膜ヘイズが生じ、好ましくない。本発明の反射防止膜に使用される含フッ素ポリマーとしては、結晶性、非晶性のいずれのものも用いることができる。これまで結晶性を有する含フッ素ポリマーは光線透過率を低減させるために光学材料の膜としては用いることができなかったが、光の波長よりも十分に小さな粒径を有する微粒子を用いることによって、結晶性を有するものであっても光線透過率を低減すること無く反射防止膜として用いることができる。含フッ素ポリマー微粒子は、一般に室温以上のガラス転移温度(Tg)を有し、100℃以上が好ましい。Tgが室温未満の場合は、微粒子が過度に軟化するために変形、融着し易く、このためマイクロボイドが消失して屈折率が上昇する。含フッ素ポリマー微粒子として、Tgの異なる二種以上の含フッ素ポリマーの微粒子を用いることができる。その場合、Tgの差は少なくとも5℃以上が一般的で、20℃以上が好ましい。

30

【0020】本発明の微粒子を形成する含フッ素重合体のモノマー単位はモノマーがフッ素原子を含有しているものであれば特に制限はない。これらのモノマーの具体例としては、例えばフルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロブタジエン、パーフルオロ-2、2-ジメチル-1、3-ジオキソールなど)、アクリルまたはメタクリル酸の部分及び完全フッ素化アルキル、アルケニル、アリール※50

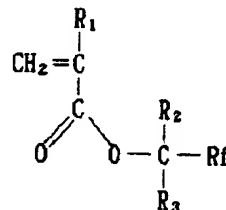
\*【0017】上記条件(1)及び(2)は、従来から良く知られた条件であり、例えば、特開昭59-50401号公報に記載されている。

【0018】多層反射防止膜の他の例として、三層を有する反射防止膜では、中、高及び低屈折率層がそれぞれ下記の条件(3)~(5)を一般に満足する。

※エステル類(例えば下記一般式で表される化合物)、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類、完全または部分フッ素化ビニルエステル類、完全または部分フッ素化ビニルケトン類等であり、これらの任意のモノマーを任意の比率で組み合わせて共重合により目的のポリマーを得ることができる。

【0021】

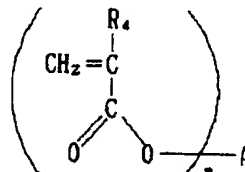
【化1】



【0022】式中、R1は水素原子、炭素数1ないし3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。Rfは完全または部分フッ素化されたアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環またはアリール基を表す。R2およびR3はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルケニル基、ヘテロ環、アリール基または上記Rfで定義される基を表す。R1、R2、R3およびRfはそれぞれフッ素原子以外の置換基を有していても良い。また、R2、R3およびRfの任意の2つ以上の基が互いに結合して環構造を形成しても良い。

【0023】

【化2】

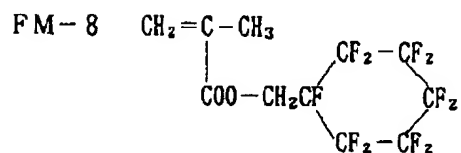
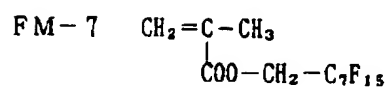
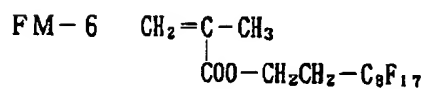
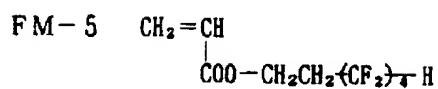
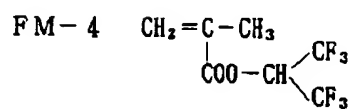
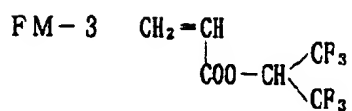
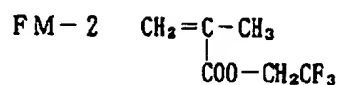
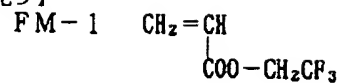


【0024】式中、Aは完全または部分フッ素化されたn価の有機基を表す。R4は水素原子、炭素数1ないし3のアルキル基またはハロゲン原子を表す。R4はフッ素原子以外の置換基を有していても良い。nは2ないし8の整数を表す。

【0025】以下に本発明の微粒子に好ましく用いられるモノマーの例を挙げるが、本発明はこれらの具体的構造に限定されるものではない。

【0026】

【化3】



【0027】

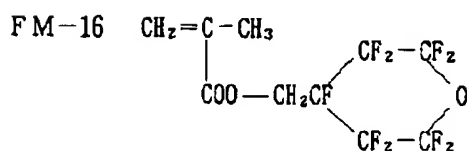
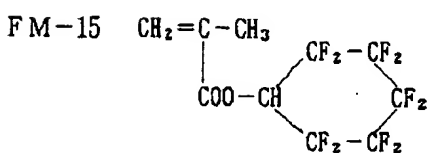
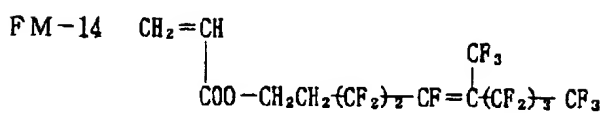
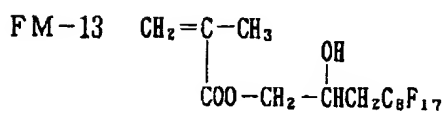
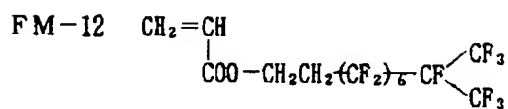
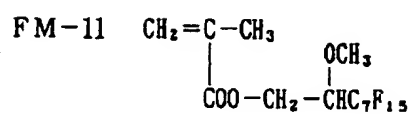
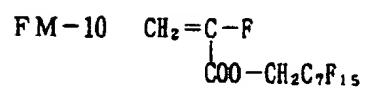
【化4】

10

20

30

FM-9  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{F}$   
 $\quad \quad \quad |$   
 $\quad \quad \quad \text{COO}-\text{CH} \begin{cases} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{cases}$

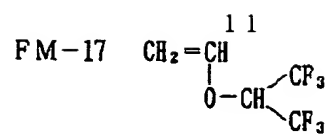


40

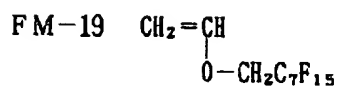
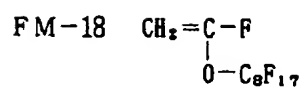
(7)

特開平11-38202

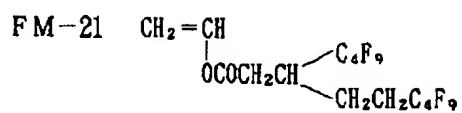
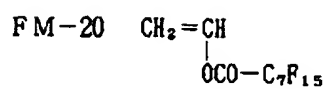
12



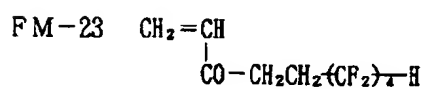
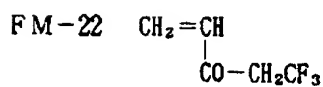
【0029】  
【化6】



10

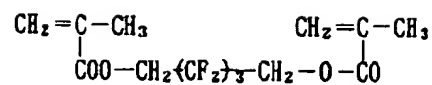


20



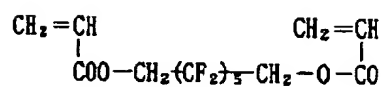
13

FM-24

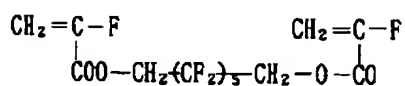


14

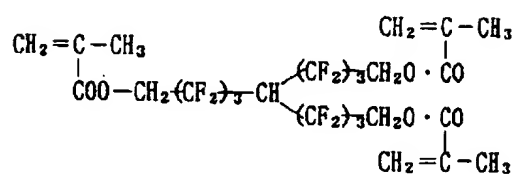
FM-25



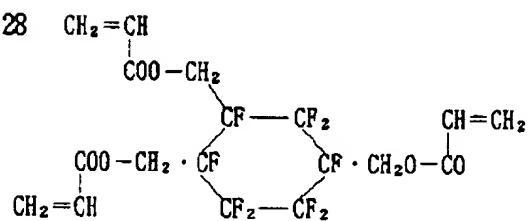
FM-26



FM-27



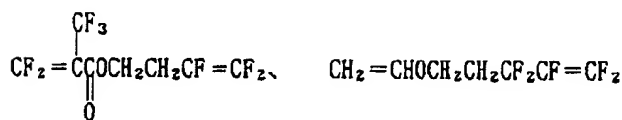
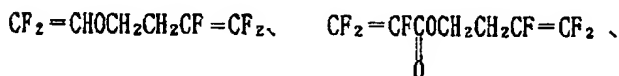
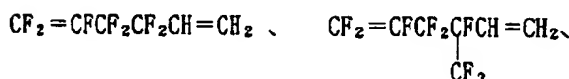
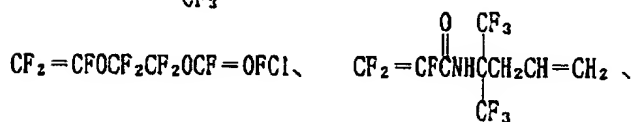
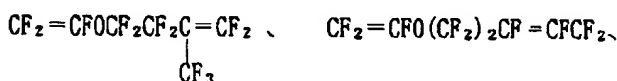
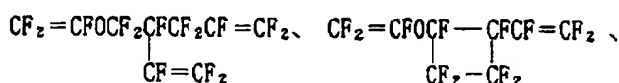
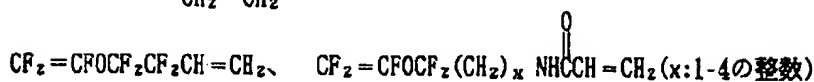
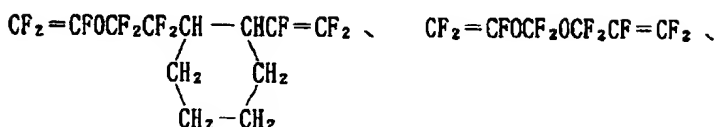
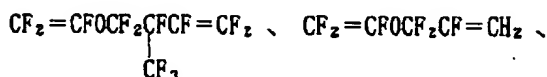
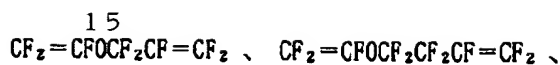
FM-28



【0030】

\* \* 【化7】





【0031】(但し、xは1～4の整数である)

【0032】また、上記の含フッ素モノマーの他に粒子の硬度、形状、表面特性、粒子径、粒度分布等を制御する目的でフッ素原子を含有しないモノマーを併用しても良い。併用可能なモノマー単位には特に制限はなく、通常のラジカル重合またはイオン重合で共重合可能なものであれば、好適に用いることができる。この様なモノマーの好ましい例として、例えば、オレフィン類(エチレン、プロピレン、イソプレン、ブタジエン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、6-ヒドロキシ-1-ヘキセン、シクロペンタジエン、4-ペンテン酸、8-ノネン酸メチル、ビニルスルホン酸、トリメチルビニルシラン、トリメトキシビニルシランなど)、不飽和カルボン酸およびその塩類(アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸アンモニウム、イタコン酸カリウムなど)、β-不飽和カルボン酸のエステル類(メチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、\*50

\*2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、2-シアノエチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、ω-メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(付加モル数=2ないし100のもの)、ω-ヒドロキシポリエチレングリコールメタクリレート(付加モル数=2ないし100のもの)、ω-ヒドロキシポリプロピレングリコールメタクリレート(付加モル数=2ないし100のもの)、3-N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート、クロロ-3-N, N, N-トリメチルアンモニオプロピルメタクリレート、2-カルボキシエチルメタクリレート、3-スルホプロピルメタクリレート、4-オキシスルホブチルメタクリレート、マレイン酸モノブチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸モノ

メチル、イタコン酸ジブチル、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-イソシアナトエチルメタクリレートなど)、不飽和カルボン酸のアミド類(アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-tertブチルアクリルアミド、N-tertオクチルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-アクリロイルモルフォリン、ジアセトンアクリルアミド、イタコン酸ジアミド、N-メチルマレイミド、2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸など)、不飽和ニトリル類(アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど)、スチレン誘導体類(スチレン、ビニルトルエン、p-tertブチルスチレン、ビニル安息香酸メチル、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、ビニルナフタレン、p-ヒドロキシメチルスチレン、p-スチレンスルホン酸ナトリウム塩、p-スチレンスルフィン酸カリウム塩、p-アミノメチルスチレンなど)、ビニルエーテル類(メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテルなど)、ビニルエステル類(酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルクロロ酢酸ビニルなど)、その他の重合性単量体(N-ビニルイミダゾール、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドンなど)などを挙げることができる。但し、これらのモノマーは粒子の屈折率を上昇させない必要最小量を共重合して用いることが望ましい。

【0033】上記例中の親水基を有するモノマーを必要量用いて粒子の表面エネルギーを調節することができる。親水基の種類は特に限定はなく、例えばカルボン酸およびその塩、スルホン酸およびその塩、硫酸ハーフエステルおよびその塩、水酸基、アミノ基、エポキシ基、エーテル基、ポリオキシエチレン基などの構造を有するモノマーが好ましい。

【0034】また、上記の単官能モノマーに加え、任意の多官能モノマーを共重合することで粒子の硬度、溶剤に対する膨潤を制御することができる。用いる多官能モノマーには特に制限はなく市販、または合成の一分子中に複数個の重合性不飽和基を有するものであればこれを好適に使用できる。形成される低屈折層の屈折率低下の観点から、この多官能モノマーを先に例示したフッ素原子を含有する多官能モノマーから選択しても良い。該多官能モノマーの具体例としては、例えばオレフィン類(ブタジエン、ペンタジエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,2,5-トリビニルシクロヘキサンなど)、アクリル酸およびメタクリル酸のエステル類(エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,4-シクロヘキサジエンジアクリレ

ート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、1,2,4-シクロヘキサントトラメタクリレートなど)、スチレン誘導体(1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステルなど)、ビニルスルホン類(ジビニルスルホンなど)、アクリルアミド類(メチレンビスアクリルアミド、ジアクリロイルピペラジンなど)、メタクリルアミド類(メチレンビスメタクリルアミド、ジメタクリロイルピペラジンなど)などを挙げることができる。

【0035】含フッ素モノマーの重合体からなる粒子は、フッ素原子を多く含有し素材の低屈折率化に貢献するコア部と、比較的フッ素原子の含有量に乏しいシェル部からなるコア-シェル構造を有することが好ましい。このため、シェル部は、微粒子間または微粒子と下層との密着性を改善することができる様に、シェル部表面にアクリロイル基、エポキシ基、イソシアナート基等の官能基を有していても良い。

【0036】以下に、本発明で用いられる重合体微粒子の例を示す。本発明はこれら具体的構造に限定されるものではない。( )内は重合体中の各モノマー成分の重量%を示す。

【0037】FP-1

FM-1/1, 4-ジビニルベンゼン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(80/15/5)の共重合体。  
平均粒子径=47nm。

FP-2

FM-27/2-ヒドロキシエチルアクリレート(95/5)の共重合体。平均粒子径=49nm。

FP-3

FM-2/2-ヒドロキシエチルアクリレート(95/5)の共重合体。

平均粒子径=43nm。

FP-4

FM-3/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/エチレングリコールジアクリレート(70/15/15)の共重合体。

平均粒子径=47nm。

FP-5

FM-4/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ジビニルベンゼン(70/10/20)の共重合体。

平均粒子径=45nm。

FP-6

FM-25/FM-27/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(60/35/5)の共重合体。

平均粒子径=45nm。

FP-7

FM-3/FM-5/2-ヒドロキシエチルアクリレート/1, 2, 5-トリビニルシクロヘキサン(60/20/10/10)の共重合体。

平均粒子径=38 nm。

FP-8

FM-4/FM-14/アクリル酸/メチレンビスアクリルアミド(60/10/5/25)の共重合体。

平均粒子径=33 nm。

【0038】FP-9

FM-4/2-ヒドロキシエチルアクリレート/1, 4-ジビニルベンゼン(70/10/20)の共重合体。

平均粒子系=33 nm。

FP-10

FM-4/NK ESTER M230G(新中村化学製)/1, 4-ジビニルベンゼン/ヒドロキシエチルメタクリレート(70/5/20/5)の共重合体。

平均粒子系=39 nm。

FP-11

FM-4/メタクリル酸/1, 4-ジビニルベンゼン(75/5/20)の共重合体。

平均粒子系=33 nm。

FP-12

FM-14/イタコン酸モノメチル/NK ESTER M40G(新中村化学製)/ペンタエリスリトールテトラアクリレート(80/5/5/10)の共重合体。

平均粒子系=31 nm。

FP-13

FM-24/PE350G(日本油脂製)(90/10)の共重合体。

平均粒子系=29 nm。

FP-14

FM-24/ペンタエリスリトールテトラアクリレート/PP-800(日本油脂製)(80/15/5)の共重合体。

平均粒子系=33 nm。

FP-15

FM-25/FM-28/NK ESTER M230G(新中村化学製)(70/20/10)の共重合体。

平均粒子系=29 nm。

FP-16

FM-27/NK ESTER M230G(新中村化学製)(90/10)の共重合体。

平均粒子系=27 nm。

【0039】含フッ素モノマーの重合体の屈折率は、フッ素原子の含有量に比例してほぼ直線的に低下し、低屈折率層の屈折率はマイクロボイドの含有量の増加と共にさらに低下する。この両方の含有量を増加させることにより、低屈折率層の屈折率を十分に低くすることができる。従って、含フッ素モノマーの重合体は、一般に0.30重量分率以上(好ましくは、0.30~0.75重

量分率、特に0.35~0.75重量分率)のフッ素原子を含み、低屈折率層が、一般に0.05~0.50体積分率のマイクロボイドを含み、さらに0.10~0.50体積分率が好ましく、特に0.10~0.28体積分率が好ましい。

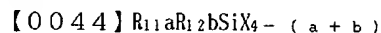
【0040】単分散の粒径を有する微粒子を最密充填した場合には、微粒子間に26%(0.26体積分率)のマイクロボイドが形成され、単純立方充填とした場合は48%に増える。実際の系(低屈折率層)では、粒径にある程度の分布が存在するために、これらの値通りにはならない。また、低屈折率層を形成する条件(即ち、微粒子同士の融着方法や融着条件)によっても空隙率は変化する。マイクロボイドの含有量が高すぎると、膜の機械的強度が低下するため、マイクロボイドの体積分率は0.50以下とするのが好ましい。極少量の2個以上の重合性基を有するモノマーを用いる場合には、該モノマーと微粒子との比率によって空隙率は変化する。このようにして形成されたマイクロボイドが、数十~数百nm(光の波長以下)の大きさであれば、素材を屈折率の点から選択し、そして形成されるマイクロボイドの体積分率を調節することにより、目的の屈折率を有する透明な膜を形成することができる。

【0041】本発明で用いられる2個以上の重合性基を有するモノマーとしては、微粒子層を形成後にUV、電子線、熱等で重合するものであれば特に制限はない。2個以上の重合性基を有するモノマーの添加量としては、微粒子間の密着が得られる必要最低限の量が用いられ、一般に25重量%以下が好ましく、特に10重量%以下が好ましい。2個以上の重合性基を有するモノマーの例としては例えば、(メタ)アクリル酸エステル類(エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 4-シクロヘキサジエチルアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1, 2, 4-シクロヘキサントラメタクリレート、UV-6300B(日本合成化学製)など)、スチレン誘導体(1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノンなど)、ビニルスルホン類(ジビニルスルホンなど)、アクリルアミド類(メチレンビスアクリルアミドなど)、メタクリルアミド類などの他、多官能エポキシ化合物(デナコールEX-313、デナコールEX-521(共に長瀬化成製))などが好ましく用いられるが特にこれに限定されない。あるいは一分子中に例えばイソシアナート基を有する2官能アクリレート化合物(UV-8000B(日

本合成化学製)など)も好ましく用いることができる。なお、これらの重合性基を有するモノマーは重合開始剤(イルガキュア907(日本チバガイギー(株)製、KAYACURE EPA(日本化薬製)など)、光重合促進剤(KAYACURE EPA、KAYACURE DETX(共に日本化薬製)など)、光カチオン重合剤(CYRACURE UVI-6990、UVI-6974(共にユニオンカーバイド製)、ジフェニルヨードニウム ヘキサフロロフォスフェート(東京化成製)、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074(ローヌプーランジャパン製)など)等重合を促進する化合物と併用することが好ましい。

【0042】低屈折率層には更に少量のポリマーバインダを添加することができる。但し、微粒子間に形成されるマイクロイドを埋め過ぎないように、微粒子間の密着が得られる必要最低限の量用いる必要がある。バインダの好ましい例としては、ポリビニルアルコール、ポリオキシエチレン等の水溶性樹脂；ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等のアクリル系樹脂、ジアセチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース誘導体、ポリエステル、アルキド樹脂などを挙げることができるが特にこれらに限定されない。

【0043】さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。これらのケイ素系化合物は一般式：



(ここでR<sub>11</sub>及びR<sub>12</sub>は、それぞれアルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン、エポキシ、アミノ、メルカプト、メタクリロイルないしシアノで置換された炭化水素基を表わし、Xは、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、ハロゲン原子ないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な基を表わし、a+bが1または2である条件下で、a及びbはそれぞれ0、1または2である。)で表わされる化合物ないしはその加水分解生成物である。

【0045】本発明の反射防止膜が、多層膜である場合、一般に低屈折率層はそれより高い屈折率を有する少なくとも一層の層(即ち、前記の中、高屈折率層)と共に用いられる。中、高屈折率層に用いる有機材料としては、比較的高い屈折率を有するポリマーバインダ、例えば、熱可塑性樹脂(例、ポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基を有するポリマー、またはフッ素以外のハロゲン基を有するポリマー)；熱硬化性樹脂組成物(例、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ないしエポキシ樹脂などを硬化剤とする樹脂組成物)；ウレタン形成性組成物(例、脂環式ないしは芳香族イソシアネートおよびポリオールを組み合わせ)；およびラジカル重合性組成物(上記の化合物(ポリマー等)に二重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした変性

樹脂またはプレポリマーを含む組成物)などを用いることができる。高い皮膜形成性を有する材料が好ましい。上記よりさらに高い屈折率を有する層として、有機材料中に無機系微粒子を分散したものが好ましく用いられる。中、高屈折率層に分散される無機系微粒子の好ましい無機化合物としては、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物を挙げることができる。これらの化合物は、微粒子状で、即ち粉末ないしは水および/またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として提供される。これらをさらに上記低屈折率層に好ましく用いられる分子内に2個以上の重合性基を有するモノマー、オリゴマー、ポリマー等の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散して使用することもできる。

【0046】また、被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料(例、各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物(例、キレート化合物)、活性無機ポリマー)を挙げることができる。これらの好適な例としては、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラ-*i*-プロポキシド、チタニウムテトラ-*n*-プロポキシド、チタニウムテトラ-*n*-ブトキシド、チタニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、チタニウムテトラ-*tert*-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ-*i*-プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド及びジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシドなどの金属アルコレート化合物；ジイソプロポキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ジブトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ジエトキシチタニウムビス(アセチルアセトネート)、ビス(アセチルアセトン)ジルコニウム)、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ-*n*-ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ-*i*-プロポキシドモノメチルアセトアセテート及びトリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物；さらには炭酸ジルコニウムアンモニウムあるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマーなどを挙げることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルも使用することができる。

【0047】これらの無機微粒子は平均粒径10~100 nmで分散されていることが好ましい。平均粒径が100 nmを越えると散乱強度が増加し、膜自身が白色となり透明性が低下する。具体的には塗膜のヘイズ値を3%以下

に抑えることが必要である。

【0048】本発明で用いる透明基材は通常、透明フィルムである。透明フィルムを形成する材料としては、セルロース誘導体（例、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（TAC）、プロピオニルセルロース、ブチルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース及びニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート（例、米国特許番号3023101号に記載のもの）、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボキシレート及び特公昭48-40414号公報に記載のポリエステル）、ポリスチレン、ポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリメチルペンテン）、ポリメチルメタクリレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルイミド及びポリオキシエチレンを挙げることができる。トリアセチルセルロース、ポリカーボネート及びポリエチレンテレフタレートが好ましい。透明フィルムの屈折率は1.40~1.60が好ましい。

【0049】本発明の反射防止膜は、表面にアンチグレア機能（即ち、入射光を表面で散乱させて膜周囲の景色が膜表面に移るのを防止する機能）を有するように処理することができる。例えば、このような機能を有する反射防止膜は、透明フィルムの表面に微細な凹凸を形成し、そしてその表面に反射防止膜（例、低屈折率層等）を形成することにより得られる。上記微細な凹凸の形成は、例えば、無機又は有機の微粒子を含む層を透明フィルム表面に形成することにより行なわれる。あるいは、含フッ素モノマーの重合体からなる微粒子とは異なる、50nm~2 $\mu$ mの粒径を有する微粒子を低屈折率層形成用塗布液に、含フッ素モノマーの重合体からなる微粒子の0.1~50重量%の量で導入し、反射防止膜の最上層に凹凸を形成しても良い。アンチグレア機能を有する（即ち、アンチグレア処理された）反射防止膜は、一般に、3~30%のヘイズを有する。

【0050】本発明の反射防止膜（アンチグレア機能を有する反射防止膜が好ましい）は、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ELD）、陰極管表示装置（CRT）等の画像表示装置に組み込むことができる。このような反射防止膜を有する画像表示装置は、入射光の反射が防止され、視認性が格段に向上する。本発明の反射防止膜を備えた液晶表示装置（LCD）は、たとえば、下記の構成を有する。透明電極を有する一対の基板とその間に封入された液晶からなる液晶セル、及び液晶セルの両側に配置された偏光板からなる液晶表示装置であって、少なくとも一方の偏光板が表面に本発明の反射

防止膜を備えている液晶表示装置。

【0051】本発明においては、中間層としてハードコート層、帯電防止層等を、透明フィルム上に設けることもできる。ハードコート層としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマー及び/又はオリゴマー及びモノマー（例、紫外線硬化型樹脂）の他に、シリカ系の材料を単独または併用することができる。

【0052】本発明の低屈折率層には、表面に滑り性を付与して耐傷性を良好させるために、少なくとも一つの任意の潤滑剤を添加してもよい。潤滑剤に特に限定はなく、例えばシリコンオイルのようなポリオルガノシロキサン（ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アルキル変性ポリジメチルシロキサン等）、天然ワックス（カルナウバワックス、キャンデリラワックス、ホホバ油、ライスワックス、木ろう、蜜ろう、ラノリン、鯨ろう、モンタンワックス）、石油ワックス（パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等）、あるいは合成ワックスとしてポリエチレンワックス、フィッシャー・トロプシュワックス、高級脂肪酸アミド（ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、N, N'-メチレンビスステアリン酸アミド等）、高級脂肪酸エステル（ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、グリセリンモノステアレート、ソルビタンモノオレート等）、高級脂肪酸金属塩（ステアリン酸亜鉛等）、下記一般式で表されるフッ素系潤滑剤（直鎖型パーフルオロポリエーテル、側鎖型パーフルオロポリエーテル等）およびその誘導体（アルコール変性パーフルオロポリエーテル、イソシアネート変性パーフルオロポリエーテル等）等を挙げることができる。

【0053】本発明においては、表面に滑り性を付与して耐傷性を良好させるために、低屈折率層の上に上記のうち少なくとも一つの潤滑剤を用いた膜厚50nm以下の潤滑層を設けてもよい。該潤滑剤層は、膜形成性を付与するために適当なポリマー等を併用してもよい。潤滑剤層は、本発明における多孔質含フッ素ポリマー層の反射特性に影響を与えないようにするため、膜厚が光の波長より十分に小さくなければならない。従って、膜厚は10nm以下が好ましい。また、表面が少なくとも潤滑剤の単分子層で完全に被覆されている必要があるため、膜厚は2nm以上が好ましい。

【0054】本発明の中間屈折率層、高屈折率層、低屈折率層、および中間層、潤滑層は一般によく知られた方法、例えばディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第2,681,294号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することができる。また必要に応じて、米国特許第2,761,791号、3,508,947号、2,941,898号、及び

3, 526, 528号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」253頁(1973年朝倉書店発行)等に記載された方法により2層以上の層を同時に塗布することができる。

#### 【0055】実施例1

25重量部のジベンタエリスリトールペンタ／ヘキサアクリレート(商品名:DPHA、日本化薬(株)製)、25重量部のウレタンアクリレートオリゴマー(商品名:UV-6300B、日本合成化学工業(株)製)、2重量部の光重合開始剤(商品名:イルガキュア-907、チバーガイギー社製)及び0.5重量部の増感剤(商品名:カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)を50重量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、TACフィルム上にバーコータを用いて塗布し、次いで塗布膜に紫外線照射してハードコート層(層厚:5  $\mu$ m)を形成した。続いて、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート-ジビニルベンゼン-ヒドロキシエチルアクリレートの乳化共重合によって得た含フッ素ポリマー微粒子(平均粒径:30nm、屈折率:1.421)と、上記ハードコート層に用いた組成物のUV-6300BをDPHAに置き換えた組成物(屈折率:1.535)を混合して得た塗布液(固形分:1重量%;含フッ素ポリマー微粒子/バインダ=84/16、重量比)を、高屈折率層上にスピニングコートを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に塗布膜に紫外線照射することで、含フッ素ポリマー微粒子とごく少量のバインダからなる膜厚91nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。低屈折率層の屈折率( $n_{\text{layer}}$ )は、その反射率( $R$ )及びTACフィルム(透明支持体)の屈折率( $n_{\text{base}}$ )から下記式より求めた。

#### 【0056】

【数1】

$$n_{\text{layer}} = \sqrt{n_{\text{base}} \times \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}}$$

【0057】また、低屈折率層のマイクロボイドの体積分率( $V_{\text{layer}}$ )は、低屈折率層の屈折率( $n_{\text{layer}}$ )、含フッ素微粒子の屈折率とバインダの屈折率の平均の屈折率( $n_{\text{material}}$ )から下記式より求めた。

$$V_{\text{layer}} = (n_{\text{layer}} - n_{\text{material}}) / (1 - n_{\text{material}})$$

その結果、反射防止膜(TACフィルム及び低屈折率層)の反射率は、550nmの波長において反射率1.945%であり、低屈折率層の屈折率は1.400と計算され、約0.10体積分率のマイクロボイドを含有していることが示唆された。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の含フッ素ポリマー微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。また、鉛筆硬度は3Hであり、#000

0のスチールウールによる擦りで表面に傷が付かず、耐傷性に優れる事が分かった。

#### 【0058】実施例2

25重量部のジベンタエリスリトールペンタ／ヘキサアクリレート(商品名:DPHA、日本化薬(株)製)、25重量部のウレタンアクリレートオリゴマー(商品名:UV-6300B、日本合成化学工業(株)製)、2重量部の光重合開始剤(商品名:イルガキュア-907、チバーガイギー社製)及び0.5重量部の増感剤(商品名:カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)を50重量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、TACフィルム上にバーコータを用いて塗布し、次いで塗布膜に紫外線照射してハードコート層(層厚:5  $\mu$ m)を形成した。続いて、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート-ジビニルベンゼンに親水性共重合モノマーとして側鎖に-COO(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Hを有するメタクリレートモノマー(商品名:PE350G、日本油脂(株)製)およびヒドロキシエチルメタクリレートを含む含フッ素ポリマー微粒子(平均粒径:30nm、屈折率:1.421)と、上記ハードコート層に用いた組成物のUV-6300BをDPHAに置き換えた組成物(屈折率:1.535)を混合して得た塗布液(固形分:1重量%;含フッ素ポリマー微粒子/バインダ=84/16、重量比)を、高屈折率層上にスピニングコートを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に塗布膜に紫外線照射することで、含フッ素ポリマー微粒子とごく少量のバインダからなる膜厚91nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。その結果、反射防止膜(TACフィルム及び低屈折率層)の反射率は、550nmの波長において反射率1.945%であり、低屈折率層の屈折率は1.400と計算され、約0.10体積分率のマイクロボイドを含有していることが示唆された。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の含フッ素ポリマー微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。また、鉛筆硬度は3Hであり、#0000のスチールウールによる擦りで表面に傷が付かず、耐傷性に優れる事が分かった。

#### 【0059】実施例3

25重量部のジベンタエリスリトールペンタ／ヘキサアクリレート(商品名:DPHA、日本化薬(株)製)、25重量部のウレタンアクリレートオリゴマー(商品名:UV-6300B、日本合成化学工業(株)製)、2重量部の光重合開始剤(商品名:イルガキュア-907、チバーガイギー社製)及び0.5重量部の増感剤(商品名:カヤキュア-D E T X、日本化薬(株)製)を50重量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、TACフィルム上にバーコータを用いて塗布し、次いで塗布膜に紫外線照射してハードコート層(層厚:5  $\mu$ m)を形成した。続いて、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート-ジビニルベンゼンに親水性共重合モ

ノマーとしてメタクリル酸を含む含フッ素ポリマー微粒子(平均粒径:30nm、屈折率:1.421)と、上記ハードコート層に用いた組成物のUV-6300BをDPHAに置き換えた組成物(屈折率:1.535)を混合して得た塗布液(固形分:1重量%;含フッ素ポリマー微粒子/バインダ=84/16、重量比)を、高屈折率層上にスピニングコートを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に塗布膜に紫外線照射することで、含フッ素ポリマー微粒子とごく少量のバインダからなる膜厚91nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。その結果、反射防止膜(TACフィルム及び低屈折率層)の反射率は、550nmの波長において反射率1.945%であり、低屈折率層の屈折率は1.400と計算され、約0.10体積分率のマイクロボイドを含有していることが示唆された。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の含フッ素ポリマー微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。また、鉛筆硬度は3Hであり、#0000のスチールウールによる擦りで表面に傷が付かず、耐傷性に優れる事が分かった。

#### 【0060】実施例4

25重量部のジペンタエリスリトールペンタ/ヘキサクリレート(商品名:DPHA、日本化薬(株)製)、25重量部のウレタンアクリレートオリゴマー(商品名:UV-6300B、日本合成化学工業(株)製)、2重量部の光重合開始剤(商品名:イルガキュア-907、チバーガイギー社製)及び0.5重量部の増感剤(商品名:カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)を50重量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、TACフィルム上にバーコートを用いて塗布し、次いで塗布膜に紫外線照射してハードコート層(層厚:5μm)を形成した。TiO<sub>2</sub>の微分散液とバインダとして上記ハードコート層に用いた組成物(重合後の屈折率:1.535)を含む塗布液(固形分:2重量%、TiO<sub>2</sub>/バインダ=22/78、重量比)を、ハードコート層の上にスピニングコートを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に紫外線照射して、中屈折率層(屈折率:1.62、層厚:78nm)を形成した。TiO<sub>2</sub>の微分散液と上記バインダを含む塗布液(固形分:2重量%、TiO<sub>2</sub>/バインダ=68/32、重量比)を、中屈折率層の上にスピニングコートを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に塗布膜に紫外線照射して、高屈折率層(屈折率:2.00、層厚:127nm)を形成した。さらに、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート-ジビニルベンゼン-ヒドロキシエチルメタクリレートの乳化共重合によって得た含フッ素ポリマー微粒子(平均粒径:30nm、屈折率:1.421)と、ジペンタエリスリトールペンタ/ヘキサクリレート(商品名:DPHA、日本化薬(株)製)、25重量部の多官能イソシアナートオリゴマー(商品名:ミリオネートMR-400、日本

ポリウレタン工業化学工業(株)製)、2重量部の光重合開始剤(商品名:イルガキュア-907、チバーガイギー社製)及び0.5重量部の増感剤(商品名:カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)(屈折率:1.535)から成るバインダを混合して得た塗布液(固形分:1重量%;含フッ素ポリマー微粒子/バインダ=84/16、重量比)を、高屈折率層上にスピニングコートを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に塗布膜に紫外線照射することで、含フッ素ポリマー微粒子とごく少量のバインダからなる膜厚91nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。その結果、低屈折率層の屈折率は1.400であり、約0.10体積分率のマイクロボイドを含有していることが示唆された。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の含フッ素ポリマー微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められた。反射防止膜(TACフィルム及び低屈折率層)の反射防止効果は、450nmから650nmの波長領域において反射率0.5%未満であり、従来用いられてきた物理蒸着による多層膜の反射防止膜と同等であることがわかった。また、鉛筆硬度は3Hであり、#0000のスチールウールで擦ったところ表面に傷が付かず、耐傷性に優れる事が分かった。

#### 【0061】比較例

25重量部のジペンタエリスリトールペンタ/ヘキサクリレート(商品名:DPHA、日本化薬(株)製)、25重量部のウレタンアクリレートオリゴマー(商品名:UV-6300B、日本合成化学工業(株)製)、2重量部の光重合開始剤(商品名:イルガキュア-907、チバーガイギー社製)及び0.5重量部の増感剤(商品名:カヤキュア-DETX、日本化薬(株)製)を50重量部のメチルエチルケトンに溶解した塗布液を、TACフィルム上にバーコートを用いて塗布し、次いで塗布膜に紫外線照射してハードコート層(層厚:5μm)を形成した。続いて、ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート-ジビニルベンゼンの乳化共重合によって得た含フッ素ポリマー微粒子(平均粒径:30nm、屈折率:1.421)と、上記ハードコート層に用いた組成物のUV-6300BをDPHAに置き換えた組成物(屈折率:1.535)を混合して得た塗布液(固形分:1重量%;含フッ素ポリマー微粒子/バインダ=84/16、重量比)を、高屈折率層上にスピニングコートを用いて塗布し、120℃で乾燥した後に塗布膜に紫外線照射することで、含フッ素ポリマー微粒子とごく少量のバインダからなる膜厚91nmの低屈折率層を形成し、反射防止膜を得た。その結果、反射防止膜(TACフィルム及び低屈折率層)の反射率は、550nmの波長において反射率1.945%であり、低屈折率層の屈折率は1.400と計算され、約0.10体積分率のマイクロボイドを含有していることが示唆された。更に、低屈折率層を電子顕微鏡で観察したところ、ほぼ3個の

含フッ素ポリマー微粒子が膜厚方向に重なってマイクロボイドを形成していることが認められたが、鉛筆硬度はBであり、#0000のスチールワールによる擦りで表面に傷が付き、本実施例の反射防止膜と比較して耐傷性に劣る事が分かった。

# 【0062】

【発明の効果】本発明の反射防止膜を構成する低屈折率層は、含フッ素ポリマー微粒子と微粒子間に形成されたマイクロボイドから形成されている。この低屈折率層は、その材料より低い屈折率を有する層であり極めて低い屈折率を有すると同時に、ごく少量のバインダを介して親水性基を有する微粒子が互いに強固に結びついているために耐傷性に優れる。特に、この低屈折率層を高屈折率を有する少なくとも一層と共に用いた反射防止膜は、高

い反射防止効果を示す。

# 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜の代表的な一例の断面図を示す。

# 【符号の説明】

- 1 : 低屈折率層
- 2 : 含フッ素微粒子
- 3、6、9 : バインダ
- 4 : 高屈折率層
- 5、8 : 金属酸化物微粒子
- 7 : 中屈折率層
- 10 : ハードコート層
- 11 : 透明フィルム

【図1】

